

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

MAEDA, Sumihiro
c/o Teijin Limited, Intellectual
Property Center
1-1, Uchisaiwaicho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 June 2001 (25.06.01)	
Applicant's or agent's file reference T-435	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/03503 ✓	International filing date (day/month/year) 24 April 2001 (24.04.01) ✓
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 April 2000 (24.04.00) ✓
Applicant TEIJIN LIMITED et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 April 2000 (24.04.00) ✓	2000/122489 ✓	JP	15 June 2001 (15.06.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akremi

Telephone No. (41-22) 338.83.38



.

.

.

.

.

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の 類記号 T-435	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/03503	国際出願日 (日.月.年) 24.04.01	優先日 (日.月.年) 24.04.00
出願人(氏名又は名称) 帝人株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
 //C08L101:00, C08L69:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
 //C08L101:00, C08L69:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-82624, A (出光興産株式会社) 25. 3月. 1994 (25. 03. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-299828, A (帝人株式会社) 14. 11月. 1995 (14. 11. 95) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 07. 01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森 口 正 明

2V 9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 1045261, A1 (Teijin Limited) 18. 10月. 2000 (18. 10. 00) 全文、全図 &WO, 00/26705, A1, 全文、全図	1-17
A	JP, 8-160222, A (帝人株式会社) 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-52270, A (帝人株式会社) 28. 2月. 1995 (28. 02. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-17

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月1日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81959 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 5/30, (UCHIYAMA, Akihiko) [JP/JP]. 辻倉正一 (TSU-
C08J 5/18, C08L 69/00 // 101:00, 69:00 JIKURA, Masakazu) [JP/JP]. 串田 尚 (KUSHIDA,
Takashi) [JP/JP]; 〒191-0065 東京都日野市旭が丘4丁
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03503 目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo
(JP).
(22) 国際出願日: 2001年4月24日 (24.04.2001) (74) 代理人: 前田純博(MAEDA, Sumihiro); 〒100-0011 東
京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的
(25) 国際出願の言語: 日本語 財産センター内 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.
(30) 優先権データ: 特願2000-122489 2000年4月24日 (24.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株 添付公開書類:
式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 国際調査報告書
大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内山昭彦 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING RETARDATION FILM

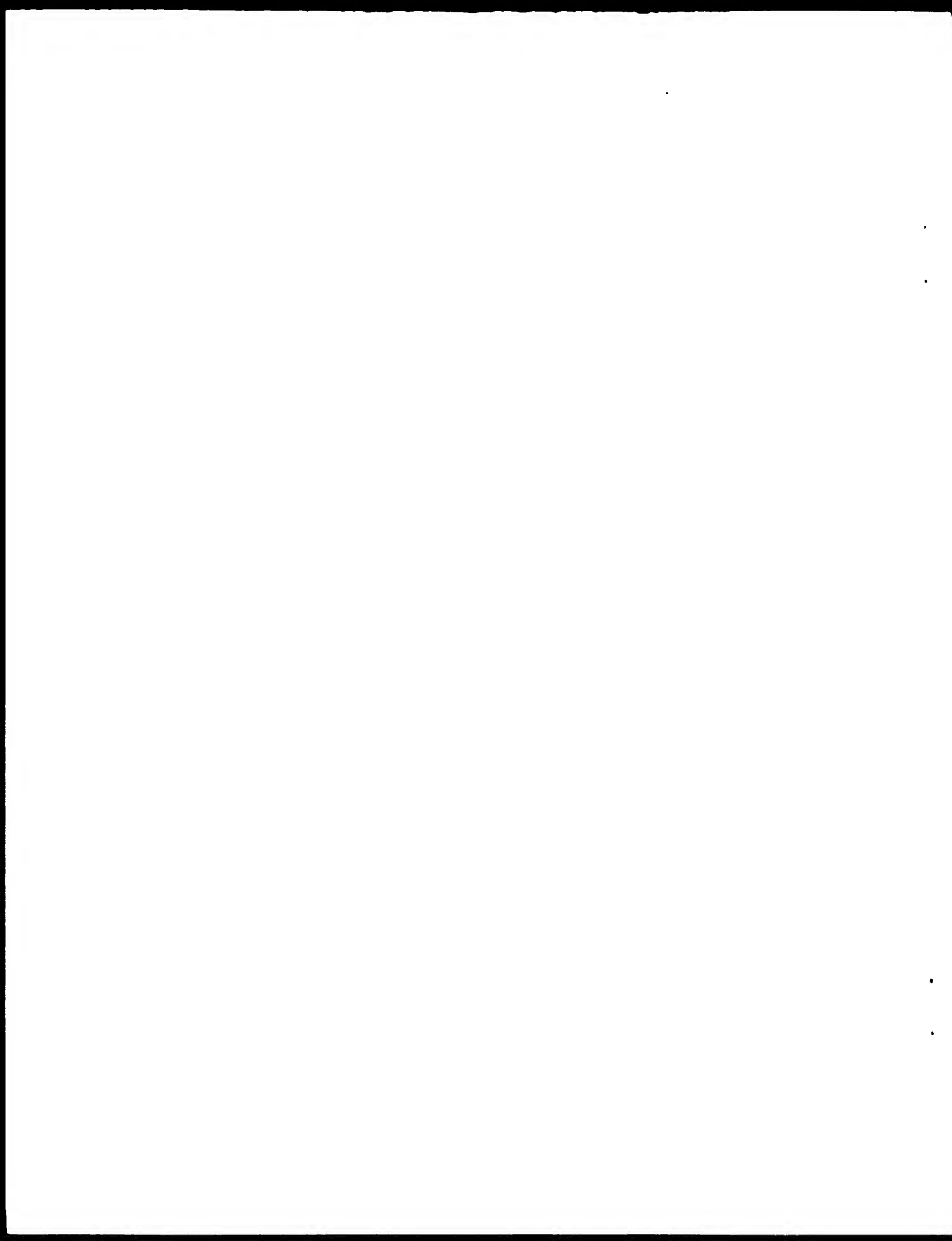
(54) 発明の名称: 位相差フィルムの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a retardation film which comprises mixing, in a regulated proportion, at least two polymers (A) and (B) which are compatible with each other and forming the resultant mixture into a film. The polymers (A) and (B) are copolymers which comprise two kinds of common repeating units and differing from each other in comonomer unit proportion. By the process, a retardation film having a desired wavelength dispersion can be industrially produced easily. The dispersion of retardation wavelengths can be highly regulated. Thus, the retardation film can have high quality.

(57) 要約:

本発明は、互いに相溶しうる少なくとも2種類のポリマーA及びBの混合比を調整して該混合物をフィルム化して位相差フィルムを製造する。ポリマーA及びBはそれぞれ共通の2つの繰り返し単位からなり、共重合組成が異なるコポリマーである。本発明によれば、所望の波長分散をもつ位相差フィルムを工業的に簡便に製造することができる。また、位相差の波長分散を高度に制御することができ、品質の高い位相差フィルムを提供することができる。

WO 01/81959 A1



明細書

位相差フィルムの製造方法

5 技術分野

本発明は、位相差フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、位相差が所望の波長分散特性(波長依存性)をもつような位相差フィルムを生産性よく製造する方法に関する。かかる位相差フィルムは、例えば液晶表示装置、記録装置に用いられる光ピックアップ、光記録媒体等の光学装置、発光素子、光演算素子、光通信素子、タッチパネルに好適に用

10 いられる。

背景技術

一般に、位相差フィルムは、液晶表示装置等の表示装置に用いられ、色補償、視野角拡大、反射防止等の機能を有している。この位相差フィルムの材料としては、一般にビスフェノールAを重縮合したポリカーボネートや、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、

15 ポリビニールアルコール、ノルボルネン樹脂の熱可塑性ポリマーが用いられている。

位相差フィルムは、例えば、スーパーツイストネマチック(STN)モードの液晶表示装置においては、通常、色補償や視野角拡大を目的として用いられている。この位相差フィルムの製造方法に関しては、2つのポリマーを混合して製造する方法として、次のようなものが知られている。

20

特開平4-194902号公報には、正の複屈折を生ずるポリマーと負の複屈折を生ずるポリマーとを混合して位相差フィルムを製造する方法が記載されている。具体的には、ポリ(2,6ジメチル-1,4フェニレンオキサイド)とポリスチレンとを混合したり、

25 ポリ塩化ビニルとポリメチルメタクリレートとを混合して形成したフィルムを一軸延伸し、それぞれ視野角依存性が小さい位相差フィルムが得られたことがそれぞれ記載されている。

特許第2780190号公報には、少なくとも二種類の高分子の混合体あるいは共重合フィルムを一軸延伸してなる位相差フィルムが記載されている。ここでは、光弾性定数の正負が異なる高分子を組み合わせるという方法が開示されている。具体的にはポリスチレンとポリプロピレンとを1:2.6の割合で混合したことが記載されている。

30 特開平6-174922号公報には、光弾性定数が特定の関係を満たす2つのポリカー

ボネート樹脂を混合してできた組成物で形成された位相差フィルムが記載されている。具体的には、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂と、ビスフェノールAの中央炭素の2つのメチル基をフェニル基で置換したビスフェノールA誘導体を主成分とし、少量のビスフェノールAを含む原料より得られたポリカーボネート樹脂とを混合したことが記載されている。

反射型液晶表示装置、特に偏光板を一枚のみ用いた反射型液晶表示装置においては、位相差フィルムは偏光板と組み合わせて円偏光を発生させる機能を発現させるように光学的に設計されている場合がある。

このような液晶表示装置においては、通常、該表示装置全体としての光学的な特性を最適化するために位相差フィルムの光学設計を行う。しかしながら、光学的な特性の一つである位相差の波長分散特性は位相差フィルムを構成する材料によりほぼ決定されてしまう。また、実用可能な材料が限られている。一般にポリマー同士は相溶性が悪いので、それらを混合した場合には相分離する。したがって得られた混合物を光学的に観察するとヘーズが高く位相差フィルムには不適當である。互いに相溶するポリマーの組み合わせは、前記した特開平4-194902号公報に記載のものなど非常に少ない。

このため、位相差フィルムの位相差の波長分散を液晶セルの位相差の波長分散と合わせるという光学的設計を行なうのは、実用可能なポリマー材料の種類が限られるので難しいのが現状である。また、多くの液晶表示装置メーカーの要求する位相差の波長分散特性を有する種々の位相差フィルムを提供するには、位相差フィルムの製造業者としては、非常に多数の材料を保有し、フィルム化することを考えなくてはならないといった問題があった。さらに、上記したような相溶しうるポリマーの組み合わせは異種のポリマーの組み合わせであるが、種類に限りがあり、また、熱的耐久性や生産性の点で問題があった。

また特開平6-230368号公報には、可視光のある波長で複屈折率がゼロである位相差フィルムが記載されている。かかる位相差フィルムは、リターデーションの波長依存性が異なったり、光弾性定数の正負が異なる2枚の位相差フィルムをある方向で積層したり、複数の高分子の混合体や共重合体を延伸する方法によって得られることが記載されている。

しかしながら、複数の高分子の混合体や共重合体を延伸する方法に関しては、具体的にはどのような高分子や共重合体を用いることができるのかについて、全く記載されていない。

位相差の波長分散が制御された位相差フィルムを製造する方法として、2枚のフィルムを積層するという下記の技術が知られている。

特開平5-27119号公報には、特定のリターデーションを有する2枚の複屈折性フィルムを積層して製造することが記載されている。

- 5 特許第2609139号公報には、位相差の波長依存性が異なる特定の2枚以上の複屈折性フィルムを特定の角度で積層して製造することが記載されている。

これらの場合、位相差フィルムを複数枚用いるので、それらを貼り合わせたり、貼り合わせる角度を調整する工程が必要であり、生産性に問題がある。また、位相差フィルム全体の厚さが大きくなるために、光線透過率が低下して、表示装置に組み込んだときに厚く
10 なったり暗くなるという問題もある。

本発明の主たる目的は、位相差の波長分散特性を容易に、かつ高度に制御する位相差フィルムの製造方法を提供することにある。

- 15 本発明の他の目的は、顧客からの多様な波長分散特性の要求にすみやかに対応することができる位相差フィルムの製造方法を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、同種のポリマーから形成された一枚の位相差フィルムを、容易にかつ生産性よく製造する方法を提供することにある。

発明の開示

- 20 本発明者らは、上記課題を解決するために、2つのポリマーを混合する方法に重点をおいて位相差が所望の波長分散特性をもつ位相差フィルムを制御よくかつ容易に製造する方法を探求した。特に位相差フィルム用のポリマー材料を鋭意検討した。そして、位相差フィルムが要求される高い透明性、高い光学均質性のような極めて高度な光学特性、機械的特性、取扱い性、及びフィルム形成性を勘案しつつ、用いるポリマー間の相溶性が非常に
25 重要であると考えた。その結果、同一の繰返し単位を有し、共重合組成が異なる少なくとも2種類のコポリマーを組み合わせ、その混合比率を制御することにより、上記目的の位相差フィルムを効率的に製造する方法を見出し本発明を完成するに至ったものである。

- すなわち本発明は、位相差が所望の波長分散特性を持つように、互いに相溶しうるもの
30 であってかつ下記(1)～(2)を満たすポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物を

フィルムに成形することを特徴とする位相差フィルムの製造方法である。

(1) ポリマーAは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーである

(2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーであって、該ポリマーAとは共重合組成が異なるものである

5

発明の詳細な説明

本発明においては、互いに相溶しうる少なくとも2種類のポリマーA及びBを混合する。該ポリマーA及びBは少なくとも共通の2つの繰返し単位を有するコポリマーである。ここで、かかるポリマーAから形成された位相差フィルムと、ポリマーBから形成された位相差フィルムにおいて、両者の位相差の波長分散特性はすべて同じものではない。本発明においてはかかる特性が異なる2つのポリマーを混合してその特性を制御する。言い換えれば、単独で位相差フィルムを形成したときの位相差の波長分散がすべて同じではなく、かつ相溶性であるポリマーを2種類以上混合する。実施例でも詳しく述べるが、例えば、ポリマーA及びBの光学異方性がともに正で、前者の $R(450)/R(550)$ が1.06で後者が $R(450)/R(550)$ が0.25であるような2つのポリカーボネート共重合体について、それらを混合する割合を調整しながら混ぜることにより、その割合に応じて0.25～1.06まで任意の位相差波長分散を有する位相差フィルムを得ることが出来る。

従来においては、位相差フィルムを製造する方法ではこのような方法は知られておらず、目的の位相差波長分散を有する位相差フィルムを得ようとした場合には、先述したように異なる位相差波長分散を有するポリマー材料を多数保有するという極めて生産性の悪い方法を取らざるを得ない。しかし、本発明によれば、例えばわずか2種類のポリマーを保有しそれらの量を制御して混合することにより、任意の位相差波長分散を有する位相差フィルムを得ることが出来るのである。上記具体例は2種類のポリマーを混合する例であったが、ポリマーは2種類以上用いても良い。

ただし、位相差フィルムは透明であることが必要であるので、混合されるポリマーAとBは互いに相溶しうる（相溶性である）ことが重要である。ここで相溶性であるとは、得られた混合物から形成された位相差フィルムのヘーズ値が2%以下であることを言う。ヘーズ値として好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

位相差フィルムの位相差（レターデーション）は、光が厚さdの位相差フィルムを透過

したときに該フィルムの配向方向とそれに垂直な方向の光の進行速度（屈折率）の差にもとづく位相の差をいい、該配向方向とそれに垂直な方向の屈折率の差 Δn とフィルムの厚さ d との積 $\Delta n \cdot d$ で表わされる。配向方向については後述する。

5 位相差（ $\Delta n \cdot d$ ）は位相差フィルムが同一であれば複屈折 Δn に比例するので、位相差の波長分散（波長依存性）は複屈折 Δn の波長分散（波長依存性）で表わすことができる。

本発明においては、位相差フィルムの面内における配向方向の屈折率が、該配向方向と垂直な方向の屈折率より大きい場合を、光学異方性が正といい、小さい場合を光学異方性が負と定義する。ここで位相差フィルムの配向方向は、未延伸のフィルムを延伸すること
10 で決定される。該フィルムを形成するポリマーのガラス転移点温度を T_g とすると、 T_g の近傍（ $T_g - 5^\circ\text{C}$ から $T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲）の温度条件で一方向に延伸した場合には、その延伸方向になる。

なお、本発明において、位相差というときは位相差の絶対値をいう。光学異方性が負の場合には位相差は負であるが、本発明では特にことわらない限り正負の符号は無視する。

15 また、光学異方性の正負を判断する場合の波長は 550nm とする。

本発明によれば、少なくとも2種類のポリマーAとBの混合量を制御することにより位相差フィルムの位相差波長分散を容易に制御でき所望の位相差波長分散特性を有する位相差フィルムを提供できるものである。

20 ポリマーAとBは光学異方性が異なっても（つまり正と負の組み合わせ）よく、同じ、つまり両者が正、または両者負であってもよい。

なお、本発明において、『ポリマーが正または負である』とか、または『ポリマーの位相差波長分散』という表現は省略した表現であって、実際はそれぞれ『ポリマーからなる位相差フィルムの光学異方性が正または負』、『ポリマーからなる位相差フィルムの位相差波長分散』と同じ意味である。

25 ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを成形したときの光学異方性が両方とも正であるかまたは両方とも負であること、すなわち、ポリマーAから形成された位相差フィルムの光学異方性と、ポリマーBから形成された位相差フィルムの光学異方性は正と正または負と負であることが好ましい。ここで、この光学異方性は、ポリマーAの場合、溶液キャスト法によりポリマーAからの未延伸フィルムを作成し、ついでこれを
30 T_g の近傍（ $T_g - 5^\circ\text{C}$ から $T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲）の温度条件で一方向に1.1～3倍程度

に延伸して得た位相差フィルムを用いて評価する。

本発明においては、ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを形成したとき、位相差の波長分散がすべて同じではない。すなわち、ポリマーA単独で形成された位相差フィルム（位相差フィルムA）における位相差の波長分散と、ポリマーB単独で形成された位相差フィルム（位相差フィルムB）における位相差の波長分散特性は異なる。好ましくは、位相差フィルムAと位相差フィルムBのいずれか一方は下記式（1）を満足する位相差の波長分散特性を持つ。

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

ここで、 $R(450)$ 及び $R(550)$ はそれぞれ測定光波長 450 nm 、 550 nm で測定した位相差フィルムの該フィルム面内における位相差である。

この特性を有するポリマーを用いることにより、より広い範囲で位相差波長分散を制御することが容易となる。なお、かかる特性を評価するときの、ポリマーA、Bそれぞれ単独で位相差フィルムを形成する条件は、前記した光学異方性を評価する場合と同じである。

さらに、ポリマーA単独からなる位相差フィルムは上記式（1）を満足し、かつポリマーB単独からなる位相差フィルムが下記式（2）を満足するような、ポリマーAまたはBを選択するのがより好ましい。

$$R(450)/R(550) \geq 1 \quad (2)$$

このような上記特性を有するポリマーA、Bを用いることにより、位相差の波長分散を、具体的には $R(450)/R(550)$ が1未満のある値から1以上のある値の範囲において、ポリマーA、Bの混合割合を適宜変えるだけで容易に得ることが可能となる。

ポリマーA単独で形成された位相差フィルムにおける位相差の波長分散と、ポリマーB単独で形成された位相差フィルムにおける位相差の波長分散とが異なる程度としては、 $R(450)/R(550)$ のそれぞれの差が0.1以上であることが好ましい。

特に、ポリマーA、Bの光学異方性が同じ場合には、両者の $R(450)/R(550)$ のそれぞれの差は0.15以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましい。これはこの差が大きいほど位相差フィルムの波長分散を制御する範囲が広がることを意味しているからである。ポリマーAとBの光学異方性が正と負の場合には符号が異なるのでこの限りではない。正と負の場合には、両者の位相差波長分散の差を広く取らなくても、両者の混合比により広い範囲の波長分散を有する位相差フィルムを製造することが可能である。

つぎに、本発明に用いられるポリマーAとBについて説明する。

ポリマーA及びBは、繰返し単位aとbとを含んでなる共重合ポリマーである。ただし、ポリマーAとBは繰返し単位aとbの含有量が異なる。つまりポリマーAとBとは共重合組成が同一ではない。共重合組成としては、ポリマーAとBが相溶するのであれば、
5 特に制限はない。また、ポリマー中のシーケンスについてもポリマーAとBが相溶するのであれば、特に制限はなく、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。また、ポリマーA、Bはその少なくともいずれか一方に、共重合成分として繰返し単位a、b以外の他の繰返し単位cを有していてもよい。

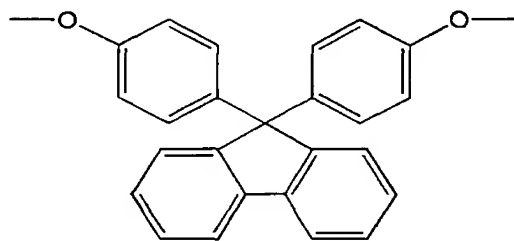
ポリマーAと、Bを用いるに際し、A、Bと相溶するものであれば、さらに一種以上の
10 第3のポリマーを併用してもよい。この場合、第3のポリマーは位相差フィルムの成形性の点で熱可塑性ポリマーであることが好ましい。

本発明に用いられる具体的なポリマーとしては、お互いに相溶するものであって、上記条件を満足していれば特に限定はないが、耐熱性に優れ、光学性能が良好で、フィルム形成能を有し、溶融押し出し法や溶液キャスト法により製膜ができる熱可塑性ポリマーから
15 選択するのが好ましい。かかる熱可塑性ポリマーとしては、例えば芳香族ポリエステルポリマー、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンを挙げることができる。この中で、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート等の芳香族ポリエステルポリマーが耐熱性、フィルム形成性、光学特性が良好である。中でもポリカーボネートは透明性、耐熱性、製膜性、生産性の点でより優れており好ましい。

20 ポリマーA、Bは、上記熱可塑性ポリマーの中で同種のポリマーの組み合わせが、特に相溶性に優れるので好都合である。

本発明におけるポリマーA、Bとしては、フルオレン骨格を有する構造を含む（例えば全体の1～99モル%含む）共重合体が、耐熱性、フィルム形成性をもち、そして低い光弾性定数を有しており位相差フィルムとしてのバランスがよい。したがって、ポリマーA、
25 Bは繰返し単位a、bの少なくとも一方がフルオレン骨格を有する構造を持つことが好適である。より好ましくは、繰返し単位a及びbの少なくとも一方はフルオレン環を有するビスフェノールから誘導される成分である。さらに好ましくは、繰返し単位a及びbはともにかかる成分であることが相溶性の点から極めて有利である。

このようなフルオレン環を有するビスフェノール成分は、下記式で表されるものである。

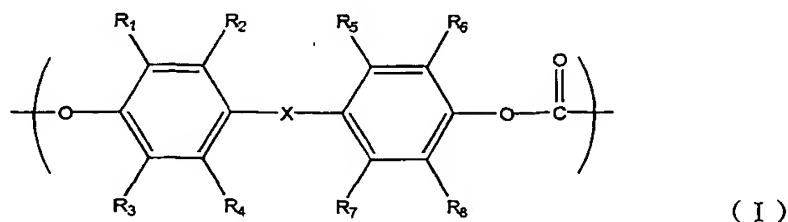


上記式におけるベンゼン環の水素原子は、アルキル基、アリール基等の炭素数 1～6 の炭化水素基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

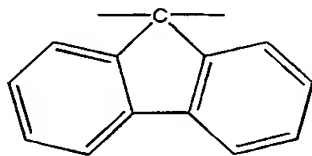
- 5 前記したように、ポリマー A 及び B 中の繰返し単位 a, b の割合は、ポリマー A, B が相溶すれば特に制限はない。位相差フィルムの光学特性等の特性は、ポリマー A と B との混合物中に含まれる該繰返し単位 a と b の構造と含有量によって主として決まる。したがって、所望の特性を有する位相差フィルムとなるように、用いる 2 つのポリマー A と B それぞれの繰返し単位 a, b の割合とポリマー A と B の混合量とを、適宜決定すれば
- 10 よい。例えば、ポリマー A 中の繰返し単位 a と b の割合は、a が 1～99 モル%、より好ましくは 10～90 モル%、特に好ましくは 50～90 モル% の範囲で、b が 99～1 モル% の範囲、より好ましくは 90～10 モル%、特に好ましくは 90～50 モル% の範囲で、それぞれ決定することができる。

- 具体的に一例を挙げると、後述の実施例では、フルオレン環を有するビスフェノールモノ
- 15 ノマー [A] と [B] をそれぞれ 30 モル% 及び 70 モル% 用いたポリカーボネート共重合体 X と、同じくそれぞれ 70 モル% 及び 30 モル% 共重合させたポリカーボネート共重合体 Y が示されている。これらのコポリマー X と Y はいかなる混合比率でも相溶性である。したがって、かかるコポリマー X と Y の混合率を任意に変えるだけで様々な位相差の波長分散を有する位相差フィルムを作成できる。

- 20 ポリマー A, B として好ましく用いることができるポリカーボネート共重合体としては、具体的に、下記式 (I)

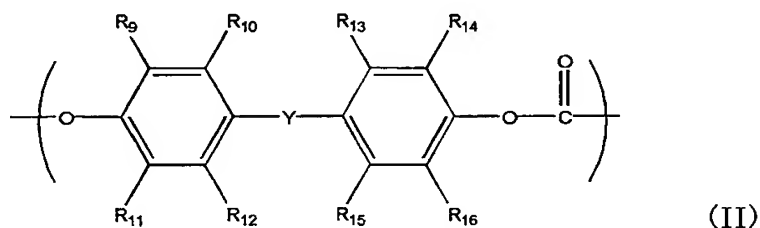


(上記式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、 X は下記式

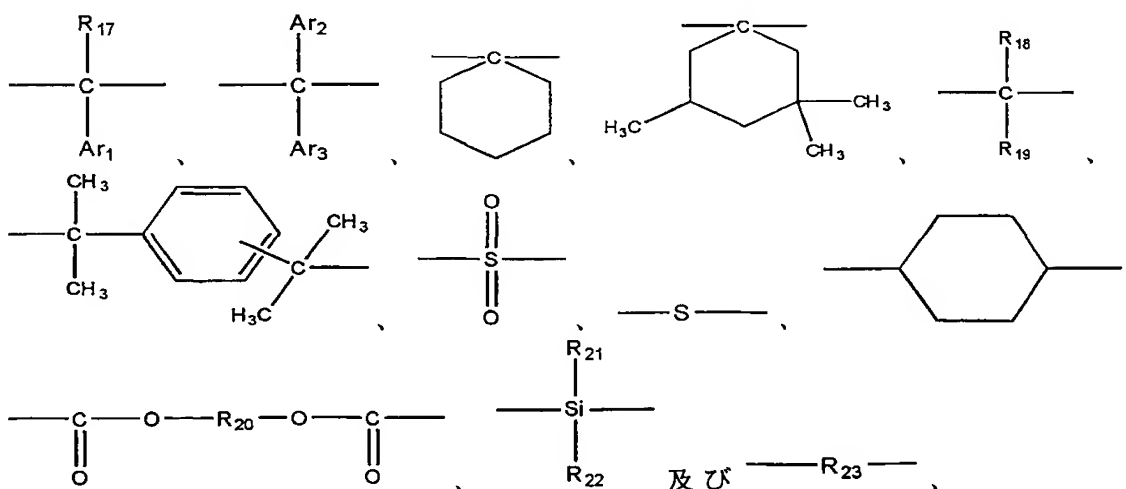


5 である。)

で示される繰り返し単位を 5 ～ 95 モル%と、下記式 (II)



(上記式 (II) において、 $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、 Y は下記式群



10

(ここで、 Y 中の $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基であり、 R_{20} 及び R_{23}

$_3$ はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基であり、 $Ar_1 \sim Ar_3$ はそれぞれ独立に、炭素数6～10のアリール基である。)

から選ばれる少なくとも一種の基である)

で示される繰返し単位が全体の95～5モル%を占めるポリカーボネート共重合体が挙げられる。

上記式(I)において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～6の炭化水素基から選ばれる。かかる炭素数1～6の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

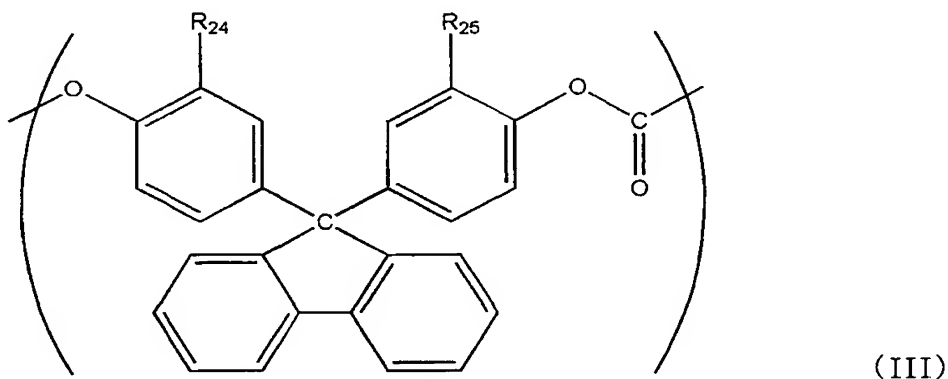
上記式(II)において、 $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基である。かかる炭素数1～22の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～9のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

上記式(II)のYにおいて、 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基である。かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げることができる。 R_{20} 及び R_{23} はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基であり、かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げることができる。 $Ar_1 \sim Ar_3$ はそれぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基である。

上記したフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体からなる位相差フィルムはフルオレン成分の組成比によって位相差の波長分散特性が $R(450)/R(550) < 1$ をもつものと、 $R(450)/R(550) \geq 1$ をもつものがある。この位相差波長分散の異なる2つの共重合体を適量混合することにより広い範囲で様々な位相差波長分散を有する位相差フィルムを簡便な方法で提供することが可能となる。

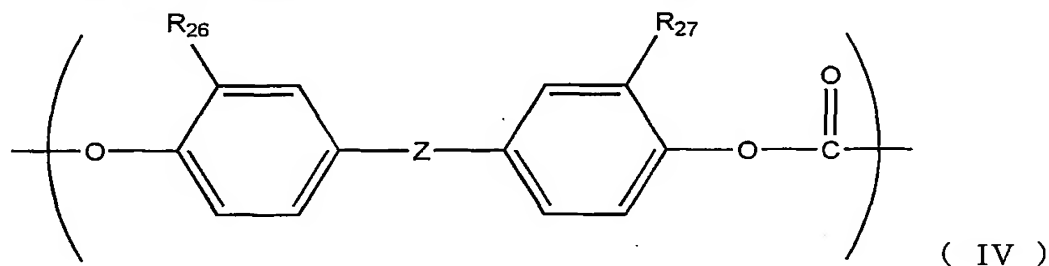
ポリカーボネート共重合体中のフルオレン成分の共重合組成(モル比)、及びポリマーAとBの混合体中の繰返し単位a、bは、例えば核磁気共鳴(NMR)装置により求めることができる。

上記ポリカーボネートとしては、下記式(III)



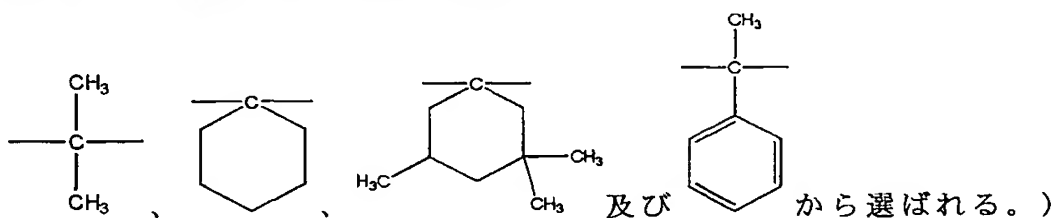
(上記式 (III) において、 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子及びメチル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。)

で示される繰返し単位を 10～90 モル%と、下記式 (IV)



5

(上記式 (IV) において R_{26} 、 R_{27} はそれぞれ独立に水素原子及びメチル基から選ばれる少なくとも一種であり、Z は下記式群



で示される繰返し単位が全体の 90～10 モル%を占めるポリカーボネート共重合体が耐熱性、透明性等の点で特に好ましい。

10

上記したポリカーボネート共重合体の製造方法としては、ビスフェノール類のようなジヒドロキシ化合物とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成性化合物との重縮合による方法、熔融重縮合法等が好適に用いられる。

上記ポリカーボネート共重合体の極限粘度は0.3～2.0 dl/gであることが好ましい。0.3未満では脆くなり機械的強度が保てないといった問題がある。またこれを超えると溶液粘度が上がりすぎるため溶液製膜においてダイラインの発生等の問題や、重合終了時の精製が困難になるといった問題が起こりうる。

- 5 本発明においては、上記ポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物をフィルムに成形することにより位相差が所望の波長分散特性を持つ位相差フィルムが提供される。

ポリマーA及びBの混合比を調整してポリマーAとBとを混合する方法としては、熔融混合でもよいし、AとBとを溶解する溶媒中に行なってもよい。しかしながら、下記に示す理由により溶液キャスト法が好適である。したがってAとBとを溶解する溶媒中で混合
10 を行ない、つづいて溶液キャスト法によりフィルムを形成するのが好ましい。

ポリマーAとBの混合比は、特に制限はないが、先にも述べたように、位相差フィルムの光学特性は、ポリマーAとBとの混合物中に含まれる該繰り返し単位aとbの構造と含有量の寄与が大きい。したがって、ポリマーAとBの混合量は、該ポリマーAとBを構成する繰り返し単位a、bの割合を勘案して適宜決定する。通常ポリマーAが1～99重量
15 %、好ましくは5～95重量%、より好ましくは10～90重量%の範囲であり、ポリマーBが99～1重量%、好ましくは95～5重量%、より好ましくは90～10重量%の範囲である。ポリマーAとBとの混合物に含まれる繰り返し単位aとbの合計量に基づく該繰り返し単位aの割合が50～99モル%、好ましくは50～95モル%となるように決定する。もちろん、ポリマーA及びBの少なくともいずれか一方が他の繰り返し単位c
20 をさらに含む場合は、cの量も考慮して決定されるべきである。

得られた混合物は、ついで、例えば熔融押し出し法、溶液キャスト法によってフィルムに成形される。溶液キャスト法では、該混合物が溶液に溶解した溶液組成物をステンレスベルトやフィルムベルト上にダイから押し出すキャスト法、ドクターナイフ法などにより流延することによってフィルム化し、ついで所望のリターデーションなどの光学特
25 性となるように、必要に応じて延伸して位相差フィルムを得る。位相差フィルムは膜厚むらは位相差むらに反映すること、また、異物等の混入は許されないことから溶液キャスト法が好ましい。

該溶液キャスト法は、ポリマーA及びBを有機溶媒に溶解し溶液組成物を生成する工程（溶解工程）、該溶液組成物を支持体上に流延する工程（流延工程）、及び該有機溶媒を
30 含む流延された溶液組成物を乾燥する工程（乾燥工程）、をこの順に含むものである。

以下、ポリマーA、Bとしていずれもポリカーボネートを用いた場合の好ましい例を挙げて詳述する。

溶解工程においては、通常、ポリカーボネートを溶解する溶媒を用いて溶液組成物を調製する。かかる溶媒としては、特に限定はないが、例えばメチレンクロライド、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロアルカン類；テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。この中でメチレンクロライド、ジオキソランが溶解性と溶液組成物の安定性の上から好適である。これらは一種でもよいし二種以上の混合溶媒でもよい。

10 溶液組成物中のポリマー濃度としては、1～50重量%のものが通常用いられる。メチレンクロライドを用いた場合、ポリマー濃度としては、用いるポリマーの分子量（粘度）にもよるが、5～40重量%、好ましくは10～30重量%である。

また該溶解工程において、溶液組成物中には、フェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルフォスフェート等の各種紫外線吸収剤や、色味を変えるためのブルーイング剤、酸化防止剤等を添加してもよい。また、可塑剤等の添加剤を入れてもよく、この場合にはポリマー固形分対比10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。

20 流延工程においては、代表例として、溶媒としてはメチレンクロライドを含む溶液組成物を用いて、溶液キャスト法により未延伸フィルムを製造する場合の好ましい製造プロセスについて説明する。

上記溶液組成物は、ステンレスベルトやフィルムベルト等の支持体上に流延される。ベルト上の流延物から溶媒が徐々に除去され、該流延物中の含有溶媒量が15～20重量%程度になる時点で、該流延物を支持体上から引き剥がす。そして該支持体より剥離した溶媒含有フィルムを、次の乾燥工程によって連続的に処理する。

25 乾燥工程においては、例えば次の第1～第3の工程に分けて実施できる。

第1工程においては、雰囲気温度を15～40℃にして溶媒を含む上記フィルムを通常数分から1時間程度搬送しながら乾燥をすすめることにより、フィルム中での残留溶媒濃度を10～15重量%にすることができる。

30 次いで第2工程において、該フィルムを、ピンテンターに送り込み両端をピンシートで把持固定し加熱しつつ搬送する。この際に加熱温度並びにピンテンターレールの縮小率を

所定の値とする。こうした第2工程において該フィルムを通常数分から数10分間搬送しつつ乾燥することにより、該フィルム中に残留する溶媒の濃度を3~5重量%にすることができる。

さらに第3工程においては、ロール懸垂型等の乾燥機に該フィルムを通して、所望の温度及び張力を与えて処理する。溶媒としてメチレンクロライドを用いた場合、乾燥して得られたフィルム中には、少量メチレンクロライドが残留する場合がある。そのときの残留量としては0.5重量%以下が好ましく、より好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。しかしながら、該フィルムをさらに延伸する場合には、かかる残留量は目的の光学特性に応じて異なるが、0.3~2重量%が好ましい。

得られた位相差フィルムは未延伸フィルムであるが、必要に応じて所望の位相差を持つように、延伸される。用途によって選択すればよい。延伸条件としては、フィルム温度が $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲で、通常1.05~3倍に延伸する。

得られた位相差フィルムの膜厚としては、 $5\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $10\sim 120\mu\text{m}$ である。

ところで、光学異方性を持ったフィルムには一般に斜めからの入射光に対しては、正面向射光と比較して異なる位相差値を与えることが知られている。ここでポリマー材料の三次元屈折率とは、 n_x 、 n_y 、 n_z で表され、それぞれの定義は、

n_x : フィルム面内における主配向方向の屈折率

n_y : フィルム面内における主配向方向に直交する方位の屈折率

n_z : フィルム表面の法線方向の屈折率

とする。ここで、主配向方向とは例えばフィルムの流れ方向を意味しており、化学構造的には高分子主鎖が配向した方向を指す。上述のように、本発明においては、 $n_x > n_z$ のときを光学異方性が正、 $n_x < n_z$ のときを光学異方性が負であるとする。この三次元屈折率は、フィルムに偏光を入射して得られる出射光の偏光状態を解析する手法である偏光解析法により測定される。本発明ではフィルムの光学異方性を屈折率楕円体と見なして公知の屈折率楕円体の式により求める方法によりこの三次元屈折率を求めている。この三次元屈折率は使用する光源の波長依存性があるので、使用する光源波長で定義することが好ましい。この三次元屈折率を用いて光学異方性を表記する方法として下記式(3)

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (3)$$

が知られているが、これを用いて三次元屈折率を定義するならば、 N_z が0.3~1.5の

範囲にあるとき、非常に位相差値の入射角依存性が小さくなる。特に $N_z=0.5$ のときは位相差値の入射角依存性が実質的に無くなり、どの角度から光が入っても同じ位相差値を与える。

なお、上記定義によれば、正の光学異方性を有するフィルムの遅相軸は n_x 、進相軸は

5 n_y となる。

しかして本発明によれば、位相差が所望の波長分散特性を持つように、互いに相溶しうるものであつてかつ下記 (1) ~ (4) を満たす2つのポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物をフィルムに成形する位相差フィルムの製造方法が提供される。

(1) ポリマーAは、繰返し単位 a 及び b からなるポリカーボネート共重合体である

10 (2) ポリマーBは、繰返し単位 a 及び b からなるポリカーボネート共重合体であつて、該ポリマーAとは共重合組成が異なる

(3) 繰返し単位 a は、フルオレン環を有するビスフェノール成分を含むものである

(4) ポリマーAとBの混合比は、混合物中に含まれる繰返し単位 a と b の合計量に基づいて該繰返し単位 a の割合が50~99モル%となるように決定される

15 例えば、次の例は本発明における好適な実施態様の一つである。

ポリマーAは、繰返し単位 a として、上記式(III)で表される繰返し単位 (ただし、 R_{24} 及び R_{25} はメチル基である) と、繰返し単位 b として、上記式(IV)で表される繰返し単位 (ただし、Zはイソプロピリデン基である) とからなるポリカーボネート共重合体であり、上記式(III)で表される繰返し単位が50~90モル%であり、上記式(IV)で表される繰返し単位が50~10モル%である。ポリマーBは、ポリマーAと繰返し単位 a 及び b が同一で、上記式(III)で表される繰返し単位が20~60モル%であり、上記式(IV)で表される繰返し単位が80~40モル%である。ポリマーAとBとの混合比は、ポリマーAが1~99重量%、ポリマーBが99~1重量%である。好ましくは、ポリマーAが20~97重量%、ポリマーBが80~3重量%である。より好ましくは、ポリマーAが30~95重量%、ポリマーBが70~5重量%である。ポリマーAはそれ単独で位相差フィルムを形成したときの光学異方性が正であり、ポリマーBのそれは正である。ポリマーAはそれ単独で位相差フィルムを形成したときの $R(450)/R(550)$ が1未満であり、一方、ポリマーBは、 $R(450)/R(550)$ が1以上であり、両者の差は0.2以上である。本発明の製造方法によって作られる位相差フィルムは、好ましくは位相差の波長分散が上記式(1)を満足し、様々な位相差波長分散

20

25

30

を取り得る。したがって、例えば、液晶表示装置の色補償フィルムや視野角拡大フィルム、反射型液晶表示装置や反射防止膜の円偏光板用位相差フィルム、また、光記録装置の光ピックアップに用いられる位相差フィルム、光記録媒体用保護膜として好適に用いられる。

かくして本発明の製造方法によれば、互いに相溶しうるポリマーA及びポリマーBを混合してできた組成物からなり、該ポリマーA及びポリマーBは、下記(1)～(2)を満たす、位相差の波長分散が高度に制御された光学品質の高い位相差フィルムが提供される。

(1) ポリマーAは繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーである

(2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーであって、該ポリマーAとは共重合組成が異なる

上記位相差フィルムは、好ましくは、ポリマーA及びBが芳香族ポリエステルポリマーである。

また上記位相差フィルムは、好ましくは、ポリマーAとBの混合比は、組成物中に含まれる繰返し単位aとbの合計量に基づいて該繰返し単位aの割合が50～99モル%となるように決定されたものである。

上記位相差フィルムは、より好ましくは、ポリマーA及びBが繰返し単位a及びbからなるポリカーボネート共重合体であって、繰返し単位aはフルオレン環を有するビスフェノール成分を含むものであり、該混合物中に含まれるポリマーAとBの含有量は、ポリマーAが1～99重量%、ポリマーBが99～1重量%であり、該混合物中に含まれる繰返し単位aの割合は50～90モル%であり、繰返し単位bの割合は50～10モル%である。

さらに好ましくは、ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを成形したときの光学異方性が両方とも正であるかまたは両方とも負である。

さらに好ましくは、ポリマーA及びBはそれぞれ単独で位相差フィルムを成形したときの $R(450)/R(550)$ の差が0.1以上である(ただし、 $R(450)$ 及び $R(550)$ はそれぞれ測定光波長450nm、550nmで測定した位相差フィルムの該フィルム面内における位相差である)。

さらに好ましくは、前記したように、ヘーズ値が低く優れた透明性を有する。

さらに好ましくは、下記式(1)を満足する。

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

(ただし、 $R(450)$ 及び $R(550)$ の定義は上記に同じである。)

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

5 (評価法)

本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

(1) 位相差値 ($R = \Delta n \cdot d(\text{nm})$) の測定

位相差フィルムの複屈折 Δn と膜厚 d の積である位相差 R 値及び K 値は、分光エリプソメータである日本分光(株)製の『M150』により測定した。 R 値は入射光線と位相差
10 フィルムの表面が直交する状態で測定した。

(2) 全光線透過率およびヘーズ値の測定

位相差フィルムの全光線透過率およびヘーズ値については、日本工業規格 JISK 7105『プラスチックの光学的特性試験方法』に準じ積分球式光線透過率測定装置により測定した。
評価装置としては、日本電色工業(株)製の色差・濁度測定器『COH-300A』を用いた。

15 (3) 厚さの測定

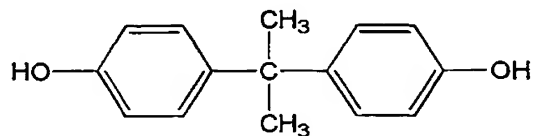
位相差フィルムの厚さについては、アンリツ社製の電子マイクロで測定した。

(4) ポリマー共重合比の測定

日本電子社製の『JNM-alpha 600』のプロトンNMRにより測定した。下記のモノマー[A]とモノマー[B]の共重合体の場合には、溶媒として重ベンゼンを用い、
20 それぞれのメチル基のプロトン強度比から算出した。

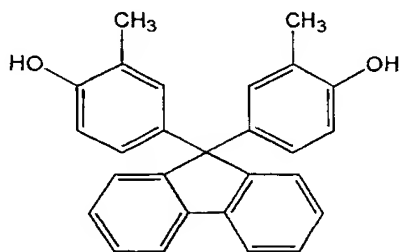
以下の実施例、比較例におけるポリカーボネートのモノマーの構造を以下に記す。

モノマー [A]

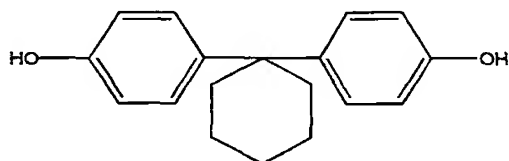


25

モノマー [B]



モノマー [C]



5

合成例 1、2 (ポリマーボネート共重合体の製造)

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応槽に、水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込んだ。これに上記構造を有するモノマー [A] と [B] を表 1 に示す所定のモル比で溶解させ、少量のヒドロサルファイトを加え反応液とした。次にこれにメチレンクロライドを加えた。反応液の温度は 20℃ であった。この中にホスゲンを約 60 分かけて吹き込んだ。さらに、p-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて 30℃ で約 3 時間攪拌して反応を終了させた。得られた反応液から有機相を分取した。分取液より塩化メチレンを蒸発させることによりポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。

15 得られた 2 つの共重合体 (共重合体 1、2) をそれぞれメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度 20 重量% の溶液組成物を調整した。この溶液組成物をステンレス上に流延し、ついで 15℃ から徐々に昇温させながら加熱し、ステンレスから剥がしさらに乾燥させてキャストフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、R 値が 10 nm 以下であった。また該フィルムはメチレンクロライドを 0.9 重量% 含んでいた。

20 つづいて、このフィルムを、コポリマーのガラス転移点温度付近で 1.3 倍に一軸延伸して位相差フィルムを得た。これらの位相差フィルムの特性を表 1 にまとめた。

表 1

合成例	1	2
	共重合体 1	共重合体 2
モノマー [A] の仕込み量 (モル%)	30	70
モノマー [B] の仕込み量 (モル%)	70	30
R (450) (nm)	12.5	377.7
R (550) (nm)	50.1	356.3
R (650) (nm)	63.1	342.0
R (450)/R (550)	0.25	1.06
R (650)/R (550)	1.26	0.96
厚さ (μm)	70	70
全光線透過率 (%)	90	91
ヘーズ (%)	0.2	0.1
光学異方性	正	正

5 実施例 1～5 (位相差フィルムの製造)

上記合成例で製造したコポリマー 1, 2 を、表 2 に記載の所定の混合比率 (重量部) でメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度 20 重量%の溶液組成物を調製した。この溶液組成物をステンレス上に流延し、15℃から徐々に昇温させながら加熱し、ステンレスから剥がしさらに乾燥させてキャストフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、

10 R 値が 10 nm 以下であった。また該フィルムはメチレンクロライドを 1 重量%含んでいた。

つづいて、このフィルムをコポリマーのガラス転移点温度付近で 1.8 倍に一軸延伸することにより位相差フィルム 1～5 を得た。これらの位相差フィルムの特性を表 2 にまとめた。表 2 中の B 含有比率は、コポリマー 1 と 2 の混合物全体に占めるモノマー単位 B の

15 割合 (モル%) である。

表 2

実施例	1	2	3	4	5
	位相差フィルム 1	位相差フィルム 2	位相差フィルム 3	位相差フィルム 4	位相差フィルム 5
コポリマー 1 (重量部)	54.6	78.3	87.2	94.1	95.4
コポリマー 2 (重量部)	45.4	21.7	12.8	5.9	4.6
B含有比率 (wt%)	50.1	60.0	64.0	67.2	67.8
R (450) (nm)	517.2	308.6	247.7	120.1	103.3
R (550) (nm)	512.1	321.5	275.2	150.1	135.9
R (650) (nm)	507.0	324.7	283.5	160.6	149.5
R (450)/R (550)	1.01	0.96	0.90	0.80	0.76
R (650)/R (550)	0.99	1.01	1.03	1.07	1.10
膜厚 (μm)	75	70	80	100	100
全光線透過率 (%)	91	90	90	90	90
ヘーズ (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
光学異方性	正	正	正	正	正

このように、コポリマー 1 と 2 を種々の割合で混合し、得られた混合物から位相差フィルムを作成することにより様々な位相差波長分散特性を有する位相差フィルムを得ることができた。

合成例 3, 4 (ポリマーボネート共重合体の製造)

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応槽に、水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込んだ。これに上記構造を有するモノマー [C] と [B] を表 3 に示す所定のモル比で溶解させ、少量のヒドロサルファイトを加え反応液とした。次にこれに塩化メチレンを加えた。反応液は 20℃ であった。この中にホスゲンをおよそ 60 分かけて吹き込んだ。さらに、p-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて 30℃ で約 3 時間攪拌して反応を終了させた。得られた反応液から有機相を分取した。分取液より塩化メチレンを蒸発させることによりポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。

得られた 2 つの共重合体 (共重合体 3, 4) をそれぞれメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度 20 重量% の溶液組成物を調整した。この溶液組成物をステンレス上に流延し、ついで 15℃ から徐々に昇温させながら加熱し、ステンレスから剥がしさらに乾燥させて

キャストフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、R値が10nm以下であった。また該フィルムはメチレンクロライドを1重量%含んでいた。

つづいて、このフィルムを、コポリマーのガラス転移点温度付近で1.2倍に一軸延伸して位相差フィルムを得た。これらの位相差フィルムの特性を表3にまとめた。

5

表 3

合成例	3	4
	共重合体3	共重合体4
モノマー [C] の仕込み量 (モル%)	45	25
モノマー [B] の仕込み量 (モル%)	55	75
R (450) (nm)	78.3	-79.9
R (550) (nm)	80.1	-59.6
R (650) (nm)	80.1	-51.9
R (450)/R (550)	0.98	1.34
R (650)/R (550)	1.00	0.87
厚さ (μm)	70	70
全光線透過率 (%)	90	91
ヘーズ (%)	0.2	0.1
光学異方性	正	負

実施例6～7（位相差フィルムの製造）

- 10 上記合成例3、4で製造したコポリマー3、4を、表3に記載の所定の混合比率（重量部）でメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度20重量%の溶液組成物を調製した。この溶液組成物を、ステンレス上に流延し、15℃から徐々に昇温させながら加熱し、ステンレスから剥がしさらに乾燥させてキャストフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、R値が10nm以下であった。また該フィルムはメチレンクロライドを1重量%
- 15 含んでいた。

つづいて、このフィルムをコポリマーのガラス転移点温度付近で1.8倍に一軸延伸することにより位相差フィルム6～7を得た。これらの位相差フィルムの特性を表4にまとめた。表4中のB含有比率は、コポリマー3と4の混合物全体に占めるモノマー単位Bの割合(モル%)である。

20

表 4

実施例	6	7
	位相差フィルム6	位相差フィルム7
コポリマー3 (重量部)	73.8	48.8
コポリマー4 (重量部)	26.2	51.2
B含有比率 (モル%)	60.0	65.0
R (450) (nm)	168.2	21.4
R (550) (nm)	191.1	52.3
R (650) (nm)	194.9	57.5
R (450) / R (550)	0.88	0.41
R (650) / R (550)	1.02	1.10
膜厚 (μm)	75	70
全光線透過率 (%)	91	90
ヘーズ (%)	0.2	0.2
光学異方性	正	正

このように、コポリマー3と4を種々の割合で混合し、該混合物から位相差フィルムを作成することにより様々な位相差波長分散特性を有する位相差フィルムを得ることができた。

合成例5、6、7 (ポリカーボネート共重合体の製造)

表5に示すモノマー[A]と[B]の所定量を用いた以外は、上記合成例1と同様の方法により、ポリカーボネート共重合体5、6、7を製造した。得られた共重合体5、6、7の組成比を先述のプロトンNMR法にて詳細に分析したところ、モノマー[B]の繰返し単位は、各共重合体中にそれぞれ、70、4、31、7、66、9モル%含有することが分かった。

表 5

合成例	5	6	7
	共重合体5	共重合体6	共重合体7
モノマー[A]の仕込み量 (モル%)	30	68	33
モノマー[B]の仕込み量 (モル%)	70	32	67

参考例1 (位相差フィルムの製造)

上記合成例7で製造したコポリマー7を用いて、上記実施例1と同様の方法で、キャス

トフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、R値が10nm以下であった。また該フィルムはメチレンクロライドを1重量%含んでいた。

つづいて、このフィルムをコポリマーのガラス転移点温度付近で1.8倍に一軸延伸することにより位相差フィルム8を得た。これらの位相差フィルムの特性を表6にまとめた。

5 表6中のB含有比率は、モノマー単位Bの割合(モル%)である。

表 6

参考例	1
	位相差フィルム8
B含有比率(モル%)	66.9
R(450)(nm)	110.1
R(550)(nm)	134.3
R(650)(nm)	142.4
R(450)/R(550)	0.82
R(650)/R(550)	1.06
膜厚(μm)	79
全光線透過率(%)	91
ヘーズ(%)	0.2
光学異方性	正

実施例8(位相差フィルムの製造)

10 上記合成例で製造したコポリマー5、6を、上記参考例1の位相差フィルム8におけるモノマー単位[A]及び[B]の含有量と同じになるように、表7に記載の所定の混合比率(重量部)でメチレンクロライドに溶解させた。ついで上記実施例1と同様の方法により、キャストフィルムを作製した。このとき得られたフィルムは、R値が10nm以下であった。また該フィルムは該溶媒を1重量%含んでいた。

15 つづいて、このフィルムをコポリマーのガラス転移点温度付近で1.8倍に一軸延伸することにより位相差フィルム9を製造した。この位相差フィルムの特性を表6にまとめた。表6中のB含有比率は、コポリマー5と6の混合物全体に占めるモノマー単位Bの割合(モル%)である。

表 7

実施例	8
	位相差フィルム9
コポリマー5 (重量部)	92.3
コポリマー6 (重量部)	7.7
B含有比率 (wt%)	66.9
R (450) (nm)	108.0
R (550) (nm)	131.7
R (650) (nm)	139.6
R (450) / R (550)	0.82
R (650) / R (550)	1.06
膜厚 (μm)	78
全光線透過率 (%)	91
ヘーズ (%)	0.2
光学異方性	正

5 表7からわかるように、得られた位相差フィルム9における位相差の波長分散特性は、参考例で得られた位相差フィルム8のそれと同じであった。このように、本発明の製造方法によれば、1つの共重合体から製造された位相差フィルムと同一の特性を有する位相差フィルムが得られることがわかった。

10 ところで、参考例1の位相差フィルム8とこの位相差フィルム9とはプロトン NMR で見たときのモノマー単位Bの含有率は同じである。両者の違いは、位相差フィルム8を構成するポリマー材料は1つの共重合体であるが、位相差フィルム9のそれは2つの共重合体同士のブレンドである点である。かかるポリマー材料について、 ^{13}C -NMRを用いて構造を解析した。この評価法ではモノマー [A] と [A] 間、[A] と [B] 間、[B] と [B] 間におけるカーボネート結合のカルボニル炭素のケミカルシフトが異なることを利用したものである。表8ではこれらの2連子構造を [A] - [A]、[A] - [B]、[B] - [B] と記述した。表8から分かるように、これらのポリマー材料においては、上記3つの構造の存在する比率が異なることがわかった。

すなわち、位相差フィルムが、1つの共重合体から形成されたものであるか、かかる共重合体が有する繰り返し単位と同じ2つの繰り返し単位を有し、それぞれの繰り返し単位の含有する割合が異なる2種類の共重合体をブレンドして形成されたものであるかを、このように評価することにより区別することが出来た。このような評価方法は、ポリカーボ

ネート以外のポリマーの場合であってもブレンドと共重合体とを区別することが可能であると推測される。

表 8

2 連子構造	[A] - [A]	[A] - [B]	[B] - [B]
位相差フィルム 8 (共重合体)	0. 0 9 8	0. 4 6 5	0. 4 3 7
位相差フィルム 9 (ブレンド体)	0. 0 9 9	0. 4 4 1	0. 4 5 9

発明の効果

本発明によれば、相溶する少なくとも 2 つのポリマーを混合するという簡便な方法を用いることにより、様々な位相差波長分散特性を有する位相差フィルムを生産性良く提供できる。

産業上の利用可能性

本発明は、互いに相溶しうる少なくとも 2 種類のポリマー A 及び B の混合比を調整して該混合物をフィルム化して位相差フィルムを製造する。ポリマー A 及び B はそれぞれ共通の 2 つの繰り返し単位からなり共重合組成が異なるコポリマーであり、本発明によれば、かかるポリマー A の位相差フィルムの位相差波長分散と、ポリマー B の位相差フィルムの位相差波長分散との広い範囲内で、所望の波長分散をもつ位相差フィルムを工業的に簡便に製造することができる。また、本発明によれば位相差の波長分散を高度に制御することができ、品質の高い位相差フィルムを提供することができる。液晶を用いた表示装置、タッチパネル等の表示入力装置に適用する位相差フィルムを提供する方法として非常に価値があるものである。

請求の範囲

1. 位相差が所望の波長分散特性を持つように、互いに相溶しうるものであつてかつ下記
(1) ~ (2) を満たすポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物をフィルムに成形す
5 ることを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

(1) ポリマーAは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーである

(2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーであつて、該ポリ
マーAとは共重合組成が異なるものである

10 2. ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを成形したときのR(450)
/R(550)の差が0.1以上である、請求項1の位相差フィルムの製造方法(ただし、
R(450)及びR(550)はそれぞれ測定光波長450nm、550nmで測定した
位相差フィルムの該フィルム面内における位相差である)。

15 3. ポリマーA単独で位相差フィルムを成形したとき、下記式(1)を満足する請求項1
の位相差フィルムの製造方法。

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

(ただし、R(450)及びR(550)の定義は上記に同じである。)

20 4. ポリマーB単独で位相差フィルムを成形したとき、下記式(2)を満足する請求項3
の位相差フィルムの製造方法。

$$R(450)/R(550) \geq 1 \quad (2)$$

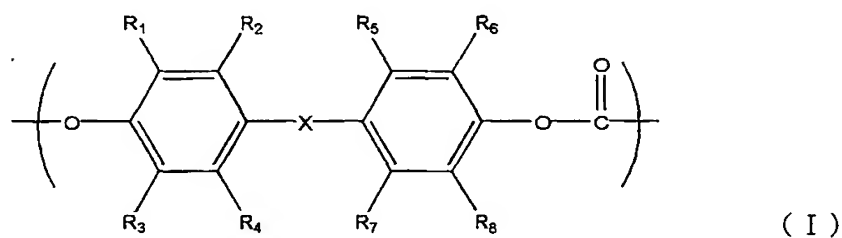
(ただし、R(450)及びR(550)の定義は上記に同じである。)

25 5. 繰返し単位aは、フルオレン環を有するビスフェノール成分を含むものである、請
求項1の位相差フィルムの製造方法。

6. ポリマーA及びBは、芳香族ポリエステルポリマーである、請求項1の位相差フィル
ムの製造方法。

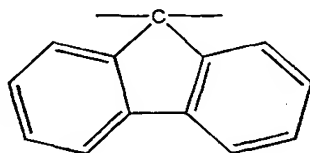
7. 芳香族ポリエステルポリマーがポリカーボネートである、請求項6の位相差フィルムの製造方法。

8. ポリマーA及びBは、それぞれ独立に、下記式 (I)



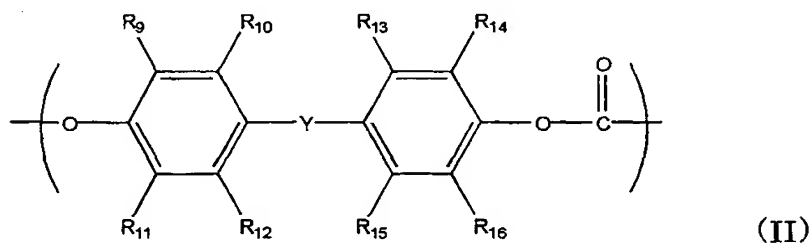
5

(上記式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1～6 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、X は下記式



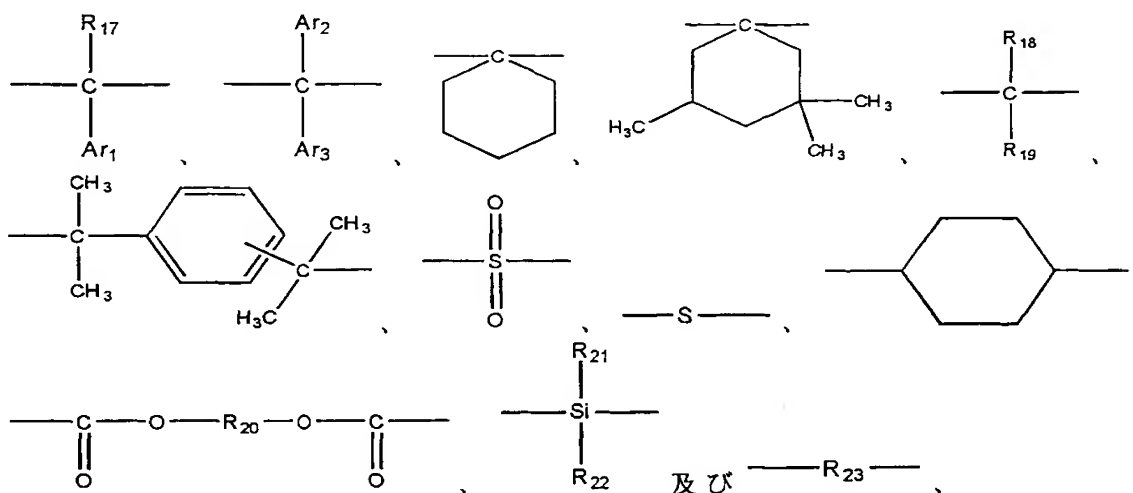
である。)

で示される繰り返し単位 a を 5～95 モル% と、下記式 (II)



10

(上記式 (II) において、 $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1～22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、Y は下記式群



(ここで $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基であり、 R_{20} 及び R_{23} は炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基であり、また、 $Ar_1 \sim Ar_3$ はそれぞれ独立に、炭素数6～10のアリール基である。) から選ばれる少なくとも一種の基である。)

で示される繰返し単位bが全体の95～5モル%を占めるポリカーボネート共重合体である請求項7の位相差フィルムの製造方法。

9. ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを成形したときの光学異方性が両方とも正であるかまたは両方とも負である、請求項1の位相差フィルムの製造方法。

10. ポリマーAとBの混合比は、混合物中に含まれる繰返し単位aとbの合計量に基づいて該繰返し単位aの割合が50～99モル%となるように決定される、請求項1の位相差フィルムの製造方法。

11. ポリマーA及びBを有機溶媒に溶解し溶液組成物を生成する工程、該溶液組成物を支持体上に流延する工程、及び該有機溶媒を含む流延された溶液組成物を乾燥する工程、を含むことを特徴とする、請求項1の位相差フィルムの製造方法。

12. 位相差が所望の波長分散特性を持つように、互いに相溶しうるものであつてかつ下記(1)～(4)を満たす2つのポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物をフィルムに成形することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

(1) ポリマーAは、繰返し単位a及びbからなるポリカーボネート共重合体である

5 (2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなるポリカーボネートであつて、該ポリマーAとは共重合組成が異なる

(3) ポリマーA及びBは、それぞれ単独で位相差フィルムを成形したときのR(450)/R(550)の差が0.1以上である(ただし、R(450)及びR(550)はそれぞれ測定光波長450nm、550nmで測定した位相差フィルムの該フィルム面内
10 における位相差である)

(4) ポリマーAとBの混合比は、混合物中に含まれる繰返し単位aとbの合計量に基づいて該繰返し単位aの割合が50～99モル%となるように決定される

13. 位相差が所望の波長分散特性を持つように、互いに相溶しうるものであつてかつ下記(1)～(4)を満たす2つのポリマーA及びBの混合比を調整し該混合物をフィルムに成形することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

(1) ポリマーAは、繰返し単位a及びbからなるポリカーボネート共重合体である

(2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなるポリカーボネート共重合体であつて、該ポリマーAとは共重合組成が異なる

20 (3) 繰返し単位aは、フルオレン環を有するビスフェノール成分を含むものである

(4) ポリマーAとBの混合比は、混合物中に含まれる繰返し単位aとbの合計量に基づいて該繰返し単位aの割合が50～99モル%となるように決定される

14. 互いに相溶しうるものであつてかつ下記(1)～(2)を満たすポリマーA及びポリマーBを混合してできた組成物からなる位相差フィルム。

(1) ポリマーAは繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーである

(2) ポリマーBは、繰返し単位a及びbからなる共重合ポリマーであつて、該ポリマーAとは共重合組成が異なる

30 15. ポリマーA及びBは、芳香族ポリエステルポリマーである、請求項14の位相差フ

イルム。

16. ポリマーAとBの混合比は、組成物中に含まれる繰返し単位aとbの合計量に基づいて該繰返し単位aの割合が50～99モル%となるように決定される、請求項14
5 の位相差フィルム。

17. 下記式(1)を満足する請求項14の位相差フィルム。

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (1)$$

(ただし、R(450)及びR(550)の定義は上記に同じである。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
//C08L101:00, C08L69:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
//C08L101:00, C08L69:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-82624 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 7-299828 A (Teijin Limited), 14 November, 1995 (14.11.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
PA	EP 1045261 A1 (Teijin Limited), 18 October, 2000 (18.10.00), Full text; all drawings & WO, 00/26705, A1 Full text; all drawings	1-17
A	JP 8-160222 A (Teijin Limited), 21 June, 1996 (21.06.96), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 7-52270 A (Teijin Limited), 28 February, 1995 (28.02.95), Full text (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2001 (17.07.01)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
 //C08L101:00, C08L69:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08J5/18, C08L69/00
 //C08L101:00, C08L69:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-82624, A (出光興産株式会社) 25. 3月. 1994 (25. 03. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-299828, A (帝人株式会社) 14. 11月. 1995 (14. 11. 95) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 07. 01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森 口 正 明

2V

9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 1 0 4 5 2 6 1, A1 (Teijin Limited) 18. 10月. 2000 (18. 10. 00) 全文、全図 &WO, 00/26705, A1, 全文、全図	1-17
A	JP, 8-160222, A (帝人株式会社) 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-52270, A (帝人株式会社) 28. 2月. 1995 (28. 02. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-17